



明 細 書

1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電子受容性物質としての利用

技術分野

- 5 本発明は、1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、及び該化合物の電子受容性物質としての利用に関する。この利用としては、該電子受容性物質を含むワニス、該ワニスを用いてなる電荷輸送性薄膜又は該電荷輸送性薄膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子等がある。

10 背景技術

- 有機EL素子、特に低分子系有機EL（以下OLEDと略す）素子は、イーストマンコダック社によって有機層の極薄膜化、多層化による機能分離が図られ、駆動電圧が大幅に低下する等、その特性は大きく向上した（例えば、アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1987年、5
15 1巻、p. 913-915参照）。

また、ケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いたEL（以下PLEDと略す）素子が見出され（例えば、ネイチャー（Nature）、英国、1990年、第347巻、p. 539-541参照）、近年の有機EL素子の特性は、従来のOLED素子に引けを取らないレベルにまで向上している。

- 20 一方、OLED素子では銅フタロシアニン（CuPC）層を正孔注入層として設ける事によって、駆動電圧の低下や発光効率向上等の初期特性向上、さらには寿命特性向上を実現し得ることが報告されている（例えば、アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1996年、69巻、p. 2160-2162参照）。

- 25 また、PLED素子では、ポリアニリン系材料（例えば、ネイチャー（Nature）、英国、1992年、第357巻、p. 477-479、アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1994年、64巻、p. 1245-1247参照）や、ポリチオフェン系材料（例えば、アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1998年、

72巻、p. 2660-2662参照)を、正孔輸送層(バッファ層)として用いる事によって、OLED素子と同様の効果が得られる事が報告されている。

さらに、これらの素子の陰極側においては、金属酸化物(例えば、アイイーイーイー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイシズ(IEEE Transactions on Electron Devices)、米国、1997年、44巻、p. 1245-1248参照)、金属ハロゲン化物(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)、米国、1997年、70巻、p. 152-154参照)、金属錯体(例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Japanese Journal of Applied Physics)、1999年、第38巻、p. 1348-1350参照)を、電子注入層として用いる事によって、初期特性が向上する事が見出され、これらの電荷注入層、バッファ層は一般的に使用されるようになった。

最近では、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスが見出され、これを使用して得られる正孔注入層を挿入する事によって、優れたEL素子特性を示す事が見出されている(例えば、特開2002-151272号公報参照)。

しかし、OLED素子における一般的な正孔注入材料であるCuPCは凹凸が激しく、他の有機層に微量混入する事によって大きく特性を低下させるなどの欠点がある。また、現在、PLED素子に用いられているポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料は、素子劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含む事、溶剤の選択肢が限られる事、材料の凝集や低溶解性によって均一な成膜ができる塗布法が限られる事などの問題点を含んでいる。溶解性の高い低分子オリゴアニリン系材料を含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニスを用いた場合にも、使用可能な電子受容性ドーパントの種類が限られる、電子受容性ドーパントの耐熱性及び非晶性が低い、等の問題が生じる場合がある。低分子量の電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質を含む電荷輸送性ワニス、特に結晶性物質を含むワニスにおいては、一般に高い平坦性を示す成膜が難しい場合がある。



発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高い均一成膜性を実現し、特にOLED素子及びPLED素子に適用する事によって、低駆動電圧、高発光効率、長寿命化等の優れたEL素子特性の実現を可能にする電子受容性物質として
5 好適な1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、式(1)～(4)で示される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物が、耐熱性が高く、非晶性を示し、N, N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)等の有機溶剤に可溶の材料である事を見出した。

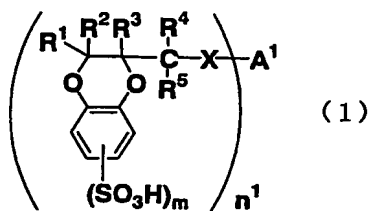
10 また、これらの1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電荷輸送性ホスト物質と組み合わせると、該化合物が電荷輸送性ホスト物質の有する電子を受容して電荷輸送性を向上し得るため、OLED素子等の正孔注入層として用いた場合に、低電圧駆動、発光効率の向上を可能にする事を見出した。

さらに、当該化合物を、結晶性の電荷輸送性ホスト物質と組み合わせて使用し
15 ても、得られる電荷輸送性薄膜は高い非晶性を示すことを見出した。

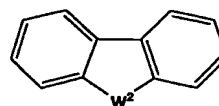
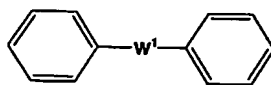
また、一般的に有機スルホン酸化合物は、有機溶媒に対する溶解性が低く、通常の有機溶媒を使用する求核置換反応を行うことが困難であるため、誘導体への展開が難しいが、本発明者らは、鋭意検討した結果、式(7)を反応原料に用いた場合、水単独溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒において求核置換反応が進行
20 し、式(9)で示される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を容易に製造し得ることを見出した。

したがって、本発明は、下記[1]～[6]の発明を提供する。

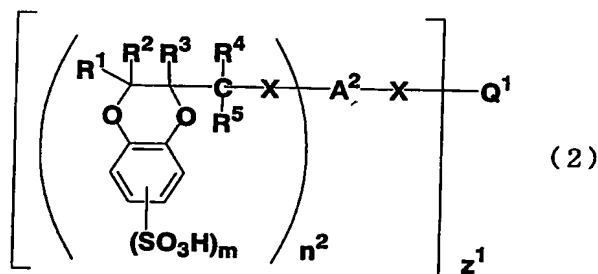
[1] 式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(2)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(3)で表さ
25 れる繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサン化合物、又は式(4)で表される繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物。



〔式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 X は単結合、 O 、 S 又は NH を示し、 A^1 は水素原子、ハロゲン原子（但し、 X が単結合の場合）、 S （但し、 X が単結合の場合）、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式（5）もしくは式（6）

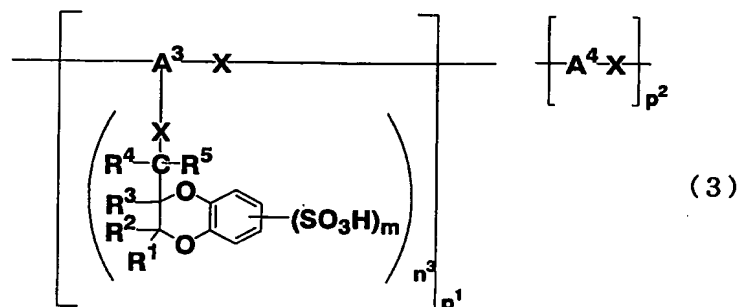


で示される基（式中 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立して、 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、又は非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基を示す。）を示し、 n^1 は A^1 の価数と等しく、 $1 \leq n^1$ を満足する整数であり、 m は1, 4-ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。]

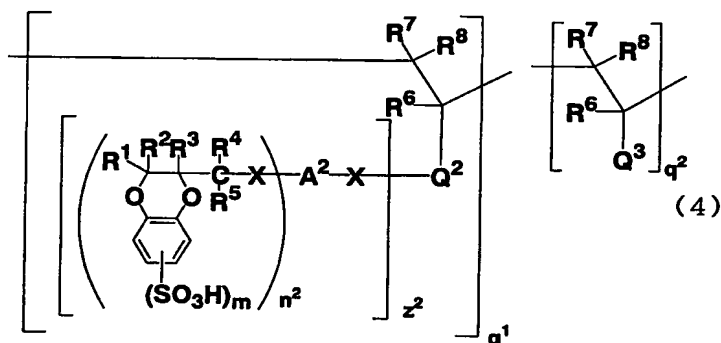


〔式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 X 及び m は、上記と同じ意味を示す。 A^2 は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式（5）もしくは式（6）で示される基を表し、 Q^1 は水素原子、ハロゲン原子（但し、 X が単結合の場合）、 S （但し、 X が単

結合の場合)、S(O)基、S(O₂)基、非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、n²は(A²の価数-1)と等しく、1 ≤ n²を満足する整数であり、z¹はQ¹の価数と等しく、1 ≤ z¹を満足する整数である。)



(式中、R¹~R⁵、X及びmは、上記と同じ意味を示す。A³は非置換もしくは置換の3価以上の炭化水素基、3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、A⁴は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、n³は(A³の価数-2)と等しく、1 ≤ n³を満足する整数であり、p¹は1 ≤ p¹を満足する整数であり、p²は0 ≤ p²を満足する整数であり、1 ≤ p¹ + p² ≤ 10000を満足する。)



(式中、R¹~R⁵、A²、X、m及びn²は、上記と同じ意味を示す。R⁶~R⁸はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロ

- ゲン原子を示し、 Q^2 は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 Q^3 は非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 z^2 は(Q^2 の価数-1)と等しく、 $1 \leq z^2$ を満足する整数であり、 q^1 は $1 \leq q^1$ を満足する整数であり、 q^2 は $0 \leq q^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ を満足する。)

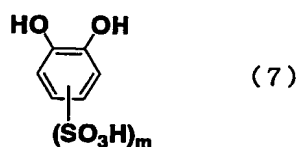
[2] [1] のベンゾジオキサンスルホン酸化合物よりなる電子受容性物質。

- [3] [1] のベンゾジオキサンスルホン酸化合物、電荷輸送性物質及び溶剤を含有する電荷輸送性ワニス。

[4] [1] のベンゾジオキサンスルホン酸化合物を含有する電荷輸送性薄膜。

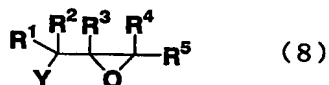
[5] [4] の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 式(7)



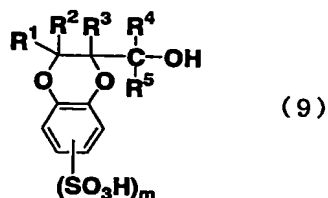
- 15 (式中、 m はジヒドロキシベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。)

で表される(オージヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式(8)



- 20 (式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 Y はハロゲン原子を示す。)

で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させることを特徴とする、式(9)



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び m は、上記と同じ意味を示す。)

で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の製造法。

本発明の1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、非晶質で各種有機溶媒に対する溶解性が高いため、この化合物をドーパントとして含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニスを使用する事により、非晶質固体薄膜を得る事ができる。また、本発明の1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を含む薄膜を正孔注入層又は正孔輸送層として使用する事により、有機EL素子の駆動電圧を低下させ、発光の電流効率を向上させる事ができ、均一な発光面を得る事が可能である。さらに、1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、従来使用されている水溶液系の電荷輸送性ワニスとは異なり、有機溶剤のみで使用する事ができ、EL素子内への水分混入による素子劣化を防ぐ事も可能である。

本発明の1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電荷受容性ドーパント物質として含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニスは、コンデンサ電極保護膜や帯電防止膜等への応用も可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

式(1)～(4)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物において、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基又はハロゲン原子であれば特に限定されない。

ここで、1価炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基及びデシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ピシクロヘキシル

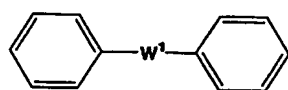


基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基及びナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基及び
5 フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基及びスルホン酸基などで置換されたものを挙げることができる。

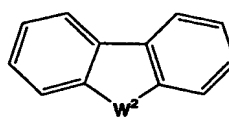
好ましい $R^1 \sim R^8$ としては、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、フッ素原子又は塩
10 素原子を挙げるることができる。

Xは単結合、O、S又はNHを示し、特に限定されないが、好ましくはOを挙げる
ことができる。なお、単結合とは、Xに隣接する原子又は原子団同士が直接結合している場合を意味する。

A^1 及び Q^1 は、水素原子、ハロゲン原子（但し、Xが単結合の場合のみ）、
15 S（但し、Xが単結合の場合のみ）、S(O)基、S(O₂)基、非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式(5)もしくは(6)



(5)



(6)

20 で示される基（式中 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立して、O、S、S(O)基、S(O₂)基、又は非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基を示す。）であれば特に限定されない。なお、非置換とは水素原子が結合していることを意味する。特に、耐久性向上及び電荷輸送性向上を図ることを考慮すると、水素原子、一つ以上の芳香環を含んでいる2価以上の非置換もしくは置換の炭化
25 水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の2価のジフェニルスルホン基であることが望ましい。さらに好ましくは、水



素原子、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ベンジル基、2価の置換もしくは非置換p-キシリレン基、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ナフチル基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、2価の置換もしくは非置換ジフェニルスルホン基、2~4価のパーフルオロビフェニル基、2価の置換もしくは非置換2, 2-ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換もしくは非置換ポリビニルベンジル基を挙げる事ができる。

n^1 は A^1 の価数を示し、 $1 \leq n^1$ を満足する整数であれば特に限定されない。

mは1, 4-ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ であれば特に限定されないが、高電子受容性及び高溶解性のためにmは1又は2であることが望ましい。

A^2 , A^3 , A^4 , Q^2 及び Q^3 における非置換もしくは置換の炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、耐久性向上及び電荷輸送性向上のために、一つ以上の芳香環を含んでいる炭化水素基、例えば、非置換ベンジル基、置換もしくは非置換p-キシリレン基、置換もしくは非置換ナフチル基、パーフルオロビフェニル基、2, 2-ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換もしくは非置換ポリビニルベンジル基等が好適に用いられ、これらをそれぞれの基に規定された範囲の価数で用いることができる。

A^2 , A^3 , A^4 , Q^2 及び Q^3 における置換もしくは非置換の上記式(5)もしくは式(6)で示される基としては、特に限定されるものではないが、これらにおいても A^1 及び Q^1 と同様、それぞれの基に規定された範囲の価数のジフェニルスルホン基を用いることが好適である。

n^2 は、(A^2 の価数-1)と等しく、 $1 \leq n^2$ を満足する整数であれば特に限定されない。

n^3 は、(A^3 の価数-2)と等しく、 $1 \leq n^3$ を満足する整数であれば特に限定されない。

p^1 は $1 \leq p^1$ を満足する整数であり、 p^2 は $0 \leq p^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ 、好ましくは $1 \leq p^1 + p^2 \leq 5000$ を満足する整数である。

q^1 は $1 \leq q^1$ を満足する整数であり、 q^2 は $0 \leq q^2$ を満足する整数であり、

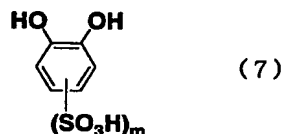
$1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ 、好ましくは $1 \leq q^1 + q^2 \leq 5000$ を満足する整数である

z^1 は、 Q^1 の価数と等しく、 $1 \leq z^1$ を満足する整数であれば、特に限定されない。

5 z^2 は、 $(Q^2 \text{ の価数} - 1)$ と等しく、 $1 \leq z^2$ を満足する整数であれば、特に限定されない。

式 (1) ~ (4) で表される 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の製造方法としては、例えば、以下の方法を挙げる事ができる。

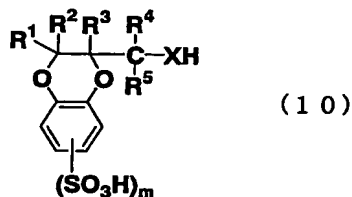
すなわち、式 (7)



10

(式中、mは上記と同じ。)

で表される (o-ジヒドロキシベンゼン) スルホン酸化合物を原料とし、式 (10)

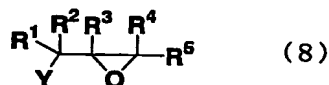


15 (式中、 $R^1 \sim R^5$ 、X及びmは上記と同じ。)

で表される 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得ることができる。

一例として、Xが酸素原子の場合を示すと、上記式 (7) で表される (o-ジヒドロキシベンゼン) スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式 (8)

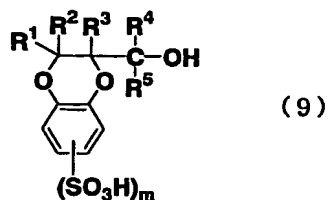
式 (8)



20

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び Y は上記と同じ。)

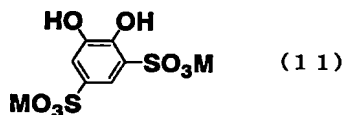
で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させ、式 (9)



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び m は、上記と同じ意味を示す。)

で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得ることができる。

ここで、式(7)で表される(オージヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物
5 は、そのスルホン酸塩も好適に使用でき、例えば、式(11)



(式中、 M は、 Na 、 K 等のアルカリ金属を示す。)

で表される4, 5-ジヒドロキシー1, 3-ベンゼンスルホン酸塩等を好適に用
いることができる。

10 なお、もう一方の原料である上記式(8)で表されるエピハロヒドリン類も特
に限定されないが、例えば、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピ
ブromoヒドリン、エピチオクロロヒドリン等が好適である。これらのエピハロヒ
ドリン類は、上記式(11)で表される4, 5-ジヒドロキシー1, 3-ベンゼ
ンジスルホン酸塩に対して0.8~1.5倍モル用いるのが好ましい。

15 触媒としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナト
リウム、炭酸水素カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ
ム、水酸化セシウム等の無機塩基、水素化リチウム、水素化ナトリウム、 t -ブ
トキシリチウム、 t -ブトキシナトリウム、 t -ブトキシカリウム、リチウム-
ジイソプロピルアミド、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチル
20 リチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジ
ド、カリウムヘキサメチルジシラジド等の強塩基、塩酸、硫酸、五酸化二リン、
塩化アルミニウム(III)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、二塩化エチル
アルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム等の脱水縮合剤などを用いる事ができ



る。特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基が好適である。

反応時の溶媒としては、原料の式(11)で表される4,5-ジヒドロキシー1,3-ベンゼンジスルホン酸塩、及び目的物である式(9)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物が高極性である事を考慮し、均一系で反応を行うために極性溶媒を使用する事が好ましい。特に、反応開始後から反応終了後まで、固体の析出のない均一な溶液状態にする事のできる単一溶媒あるいは混合溶媒を用いる事が望ましい。

このような溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンが好適であり、より好ましくは水である。これらの溶媒は2種以上混合して用いる事もできる。

例えば、(4-ジヒドロキシベンゼン)スルホン酸塩を反応基質に用いた場合、水単独溶媒、又は水と上記有機溶媒との混合溶媒を使用することで、均一系でジオキサン化反応を進行させる事ができる。

反応温度は、通常、-50℃から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、20~200℃、特に、60~100℃の範囲が好ましい。反応時間は、通常、0.1~100時間である。

反応終了後、反応溶媒の留去、メタノール等の溶媒による抽出操作、有機溶媒による洗浄操作等を行う事により、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸塩化合物を得る事ができる。

上記の方法によって得られる1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸塩化合物に対し、陽イオン交換樹脂を用いて式(9)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得る事ができる。

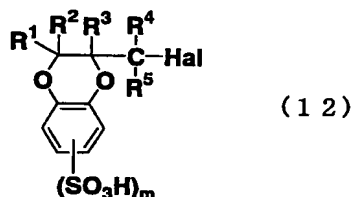
さらに、式(9)の1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物のOH基(式(10)のXH基)に対し、架橋試薬を作用させる事によってオリゴマー化あるいはポリマー化する事が可能である。



架橋試薬としては、2つ以上のハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシ基、エステル基、又はアルコキシ基で置換された炭化水素化合物等が挙げられるが、耐熱性、電荷輸送性、又は有機溶剤に対する溶解性等を向上させるといふ点から、一つ以上の芳香環を含んでいる事が望ましい。

- 5 好適な架橋試薬としては、例えば、ベンズアルデヒド、安息香酸、安息香酸エステル、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2, 4, 6-トリメトキシ-1, 3, 5-トリアジン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ニトロフェニル)スルホン、パーフルオロビフェニル、2, 2-ビス(4-グリシジロキシフェニル)プロパン、ポリ塩化ビニルベンジル等
- 10 を挙げる事ができる。

また、式(9)で示される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、これをハロゲン化して式(12)



- (式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び m は、上記と同じ意味を示し、Halはハロゲン原子を示す。)
- 15

で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物とすることができ、この化合物に対して架橋試薬を作用させることもできる。

- この場合、好適な架橋試薬としては、例えば、(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロペンチリデンビスフェノール、4, 4'-(フェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-(2-メチルプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-フルオロフェノール)、
- 20 4, 4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス(2-フルオロフェノール)
- 25



ル)、4, 4' - [2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4' - (ジフェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4' - ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4, 4' - オキシビスフェノール、4, 4' - (ジフェニルシリレン)ビスフェノール等が挙げられる。

- 5 架橋反応の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、一般的な求核置換反応を用いる事ができる。

n個の架橋部を有する架橋試薬を用いて、式(9)(式(10))の化合物をn量化する際、架橋試薬は、式(9)(式(10))の化合物に対して1/n倍モル用いる事が好ましい。

- 10 触媒としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、t-ブトキシリチウム、t-ブトキシナトリウム、t-ブトキシカリウム、リチウム-ジイソプロピルアミド、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド等の強塩基、塩酸、硫酸、五酸化二リン、塩化アルミニウム
- 15 (III)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム等の脱水縮合剤などを用いる事ができる。これらの触媒は、式(9)(式(10))の化合物に対して1.0~1.5倍モル用いる事が好ましい。

- 溶媒は、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、例えば、DMF、DMAc、
- 20 NMP、DMI、DMSO、THF、ジオキサン等が好適である。特に、溶解性の低い1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を溶解させるために、DMI、DMSOを用いることが好ましい。

反応温度は、通常、-50℃から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、0~140℃の範囲が好ましい。反応時間は、通常、0.1~100時間である。

- 25 反応終了後、反応溶媒の留去、陽イオン交換樹脂によるスルホン酸塩のプロトン化、メタノール等の溶媒による抽出操作、再沈殿操作等により、精製する事ができる。

また、本発明の式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の別の合成法として、1, 4-ベンゾジオキサン化合物に対し、濃硫酸、発煙

硫酸、ハロ硫酸を用いた一般的なスルホン酸化反応により1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得る事ができる。

以上のようにして得られた本発明の式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、さらに架橋基を用いて架橋させて式(2)で表される

5 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物としてもよい。具体的には、レソルシノール、フロログルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、オクタフルオロ-4, 4-ビスフェノール、(1, 1'-ビスフェニル)-4, 4'-ジオール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロペンチリデンビス
10 フェノール、4, 4'-(フェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-(2-メチルプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフル
15 オロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-ジヒドロキシー-p-ターフェニル、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-(ジフェニルシリレン)ビスフェノール等を用いて架橋させることが好適である。

20 また、本発明の式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、高分子の架橋基を用いて架橋させて、式(2)又は式(3)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物とすることもできる。具体的には、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ノボラック樹脂等を用いて架橋させることが好適である。

25 上記式(1)~(4)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、電子受容性を示すことから、電子受容性物質として用いる事ができる。

本発明において、電荷輸送性ワニスとは、少なくとも電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と、式(1)~(4)のいずれかで表される電子受容性物質との2種の物質を溶剤中に含有するものである。電子受容性物質は、電荷輸送能及



び成膜均一性を向上させるために用いられるものであり、電荷受容性ドーパント物質と同義である。

本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、これらの物質は、溶剤によって完全に溶解していてもよく、均一に分散していてもよい。

- 5 また、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、本発明においては正孔輸送性と同義である。電荷輸送性ワニスは、そのもの自体に電荷輸送性があってもよく、ワニスから得られる固体膜に電荷輸送性があってもよい。

- 本発明に用いられる電荷輸送性物質は、溶剤によって溶解または均一に分散する電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーであれば特に限定されないが、一種類の連続した共役単位を持つオリゴマーであるか、相異なる連続した共役単位の組み合わせを持つオリゴマーが望ましい。
- 10

- 共役単位は、電荷を輸送できる原子、芳香環、共役基であれば特に限定されるものではないが、好ましくは置換もしくは非置換の2～4価のアニリン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、
- 15 ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属－若しくは無金属－フタロシアニン基、及び金属－若しくは無金属－ポルフィリン基等を挙げる事ができる。

- ここで置換基の具体例としては、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、
- 20 アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、及びスルホン基が挙げられ、これらの官能基に対してさらにいずれかの官能基が置換されていてもよい。

- 25 1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペ



ニル基、1-メチル-2-プロベニル基、1又は2又は3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基及びアルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

オルガノオキシ基としては、例えば、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基及びアリール基としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

10 オルガノアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジ
15 ヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のシクロアルキルアミノ基、及びモルホリノ基などが挙げられる。

オルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリ
20 ヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、及びデシルジメチルシリル基などが挙げられる。

オルガノチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、及びラウリルチオ基などのアルキル
25 チオ基などが挙げられる。

アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基及びベンゾイル基等が挙げられる。

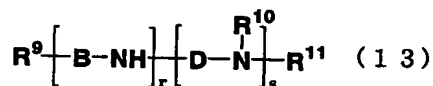
上述の1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリ

ル基、オルガノチオ基、及びアシル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

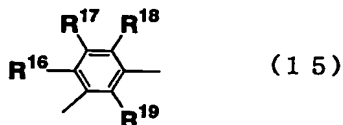
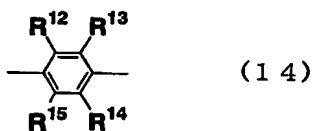
好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、及びオルガノシリル基を挙げる事ができる。共役単位
5 が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

電荷輸送性物質の分子量は、溶解性を高めることを考慮すると、5000以下である事が望ましく、低揮発性及び電荷輸送性発現のために分子量200以上である事が望ましい。少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質が良く、
10 少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質であるならば、数平均分子量5000～500000であってもよい。

電荷輸送物質としては、特に、特開2002-151272号公報に記載のオリゴアニリン誘導体が好適に用いられる。即ち、式(13)



(式中、 R^9 は、水素原子、1価炭化水素基、又はオルガノオキシ基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して水素原子又は1価炭化水素基を示し、B及び
15 Dはそれぞれ独立して下記式(14)又は(15)



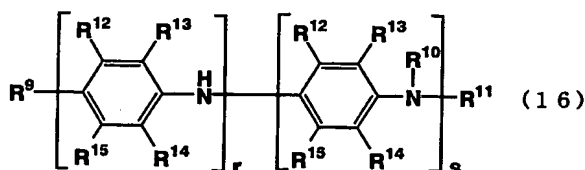
で表される2価の基であり、 $R^{12} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して水素、水酸基、1価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基、又はスルホン酸基を示し、 r 及び
20 s はそれぞれ独立に1以上の整数で、 $r + s \leq 20$ を満足する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体が好適である。

$R^9 \sim R^{16}$ における1価炭化水素基、オルガノオキシ基及びアシル基としては、

先に述べたものが挙げられる。

さらに、分子内の π 共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上することから、特に、式(16)で示されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ 、 r 及び s は、上記と同じ意味を示す。)

なお、式(16)の2つのベンゼン環において、同一の符号を付した置換基は、同時に同一でも、異なってもよい。

式(13)および(16)において、 $r+s$ は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、4以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性を確保するという点から、16以下であることが好ましい。

さらに、 R^9 が水素原子、かつ、 R^{11} がフェニル基である場合、すなわち、式(16)のオリゴアニリン誘導体の両末端がフェニル基で封止されていることが好ましい。

これらの電荷輸送物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上の物質を組み合わせ使用してもよい。

上記式(16)で示される化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン、テトラアニリン(アニリン4量体)、オクタアニリン(アニリン8量体)等の有機溶媒な可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

さらに、その他の電荷輸送性物質の合成法としては、特に限定されないが、例えば文献、プレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p. 1749-1752、シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p. 119-120に記載されているオリゴアニリン合成法や、例えば文献、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 93

9-942、ヘテロサイクルズ (Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 1793-1796に記載されているオリゴチオフエン合成法などを挙げる事ができる。なお、オリゴアニリン誘導体に関しては、ヒドラジンによる還元操作を行うと更に望ましい。

- 5 本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、電荷輸送性物質及び電荷受容性物質を良好に溶解し得る高溶解性溶剤を、該ワニスに使用する溶剤全体に対して5~10重量%の割合で使用しても良い。この場合、高溶解性溶剤によって、該ワニスは完全に溶解しているか、均一に分散している状態となっている事が好ましい。

- 高溶解性溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、水、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン、及びメタノール等が挙げられる。

- また、本発明の電荷輸送性ワニスは、20℃で10~200 mPa・sの粘度を有し、常圧で沸点50~300℃の高粘度有機溶剤を、少なくとも一種類含有する事が望ましい。さらに、電荷輸送性ワニスは、20℃で50~150 mPa・sの粘度、常圧で沸点150~250℃の有機溶剤を含有することが好適である。

- 高粘度有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、シクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジクリシジルエーテル、1, 3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、及びヘキシレングリコール等が挙げられる。

- 本発明のワニスに用いられる溶剤全体に対する高粘度有機溶剤の添加割合は、25 固体が析出しない範囲内である事が好ましく、固体が析出しない限りにおいて、添加割合は、5~80質量%である事が好ましい。

なお、基板に対する濡れ性の向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、焼成時に膜の平坦性を付与し得るその他の溶剤を、該ワニスに使用する溶剤全体に対して1~90質量%、好ましくは1~50質量%の割合



で混合することもできる。

このような溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ブチルセロ
ソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ
メチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、 γ -ブチロラク
5 トン、及び乳酸エチル等が挙げられる。

以上で説明した電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事によ
って基材上に電荷輸送性塗膜を形成させる事ができる。

ワニスの塗布方法としては、特に限定されるものではないが、ディップ法、ス
ピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられ、いずれに
10 おいても均一な成膜が可能である。

溶剤の蒸発法としても特に限定されるものではないが、ホットプレートやオー
ブンをを用いて、適切な雰囲気下、即ち、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で
蒸発を行い、均一な成膜面を有する膜を得る事が可能である。

焼成温度は、溶剤を蒸発させる事ができれば特に限定されないが、40～25
15 0℃で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で
反応を進行させるために、2段階以上の温度変化をつけても良い。

塗布及び蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されな
いが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200nmである事
が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗
20 布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料とし
ては、以下の方法及び材料を挙げる事ができるが、これらに限定されるものでは
ない。

使用する電極基板は、洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って予め
25 浄化しておき、陽極基板では、使用直前にオゾン処理、酸素-プラズマ処理等の
表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表
面処理は行わなくともよい。

正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法を挙げる事が
できる。陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の膜作製方法によ



り、電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。この際、発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

- 5 陽極材料としては、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体や、ポリアニリン類を用いる事もできる。

- 正孔輸送層を形成する材料としては（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体
10 （TPD）、（ α -ナフチルジフェニルアミン）ダイマー（ α -NPD）、
〔（トリフェニルアミン）ダイマー〕スピロダイマー（Spiro-TAD）等の
トリアリールアミン類、4，4'，4''-トリス〔3-メチルフェニル（フェ
ニル）アミノ〕トリフェニルアミン（m-MTDATA）、4，4'，4''-トリ
15 ス〔1-ナフチル（フェニル）アミノ〕トリフェニルアミン（1-TNATA）
等のスターバーストアミン類、及び5，5''-ビス-〔4-〔ビス（4-メ
チルフェニル）アミノ〕フェニル〕-2，2'：5'，2''-ターチオフェン（B
MA-3T）等のオリゴチオフェン類を挙げる事ができる。

- 発光層を形成する材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム
（Ⅲ）（Alq₃）、ビス（8-キノリノラート）亜鉛（Ⅱ）（Znq₂）、ビ
20 ス（2-メチル-8-キノリノラート）（p-フェニルフェノラート）アルミニ
ウム（Ⅲ）（BA1q）、及び4，4'-ビス（2，2-ジフェニルビニル）ビ
フェニル（DPVBi）等が挙げられる。なお、電子輸送材料又は正孔輸送材料
と、発光性ドーパントとを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

- 電子輸送材料としては、Alq₃、BA1q、DPVBi、（2-（4-ビフ
25 エニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1，3，4-オキサジアゾール）
（PBD）、トリアゾール誘導体（TAZ）、バソクプロイン（BCP）、及び
シロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-
（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノステリル）-4

H-ピラン (DCM)、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、及び (1, 10-フェナントロリン) -トリス (4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1, 3-ジオナート) ユーロピウム (III) ($\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$) 等が挙げられる。

- 5 キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZ、及びBCPが挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム (Li_2O)、酸化マグネシウム (MgO)、アルミナ (Al_2O_3)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、リチウムキノノンリド
10 (Liq)、リチウムアセチルアセトナート錯体 ($\text{Li}(\text{acac})$)、酢酸リチウム、及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びセシウム等が挙げられる。

- 15 本発明の電荷輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法を挙げる事ができる。

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスをを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

- 20 本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法は、特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

上記OLED素子作製において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事により、本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLED素子を作製する事ができる。
25

具体的には、陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを上記の方法により塗布して電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに、陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

あるいは、陰極基板に対して当該電子輸送性ワニスをを用い、上記の方法により

電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等で作製してPLED素子とする。

- 5 陰極及び陽極材料としては、上記OLED素子で例示したものと同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事ができる。

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料、又はこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して溶剤を加え、溶解又は均一に分散させ、当該正孔注入層を形成し、ある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

- 10 発光性電荷輸送性高分子材料としては、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等を挙げる事
15 ができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事ができ、溶解又は均一分散法としては、攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解又は均一に分散する方法が挙げられる。

- 20 塗布方法としては、特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる。塗布は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行う事が望ましい。

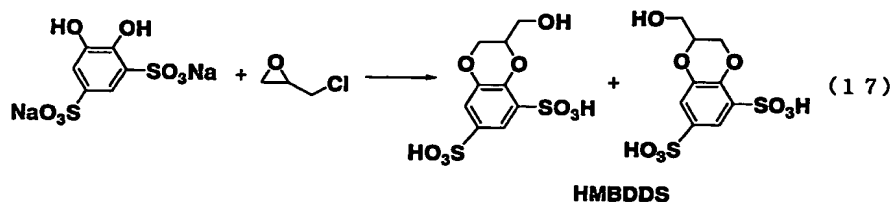
溶剤の蒸発法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事ができる。

- 25 以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

下記反応式(17)に従い、2-ヒドロキシメチル-1,4-ベンゾジオキサンジスルホン酸(以下、HMBDDSと略す)を合成した。

25



タイロン（4，5－ジヒドロキシ－1，3－ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム塩一水和物、関東化学社製）25.40g に対し、無水炭酸ナトリウム9.723g、純水508ml を順次加え、室温で10分間攪拌して溶解させた。反応系にエピクロルヒドリン7.19ml を加え、室温で2時間攪拌した後、70℃で13時間攪拌した。室温まで放冷した後、減圧下濃縮乾固し、残渣にメタノール630ml を加えてよく粉碎し、濾過した。濾物をメタノールで洗浄し、合わせた濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣に水500ml を加えた後、酢酸エチル200ml を加えて分液し、水層を酢酸エチル200ml でさらに2回洗浄した。

10 水層を減圧下濃縮乾固し、残渣にメタノール420ml を加えてよく粉碎した後濾過し、減圧下、濾液を濃縮乾固して20.58g の白色粉末を得た（収率73%）。

得られた白色粉末を¹H-NMR、¹³C-NMR及びESI-MSにより分析したところ、HMBDDS 由来と考えられるNMRスペクトルが得られ、m/z 325 が検出された。

15

¹H-NMR (400MHz, D₂O): δ 3.57 (2H, dd), 3.66 (2H, dd), 3.79 (1H, dddd), 7.53 (1H, d), 7.79 (1H, d)

¹³C-NMR (100MHz, D₂O): δ 60.3, 62.6, 64.9, 72.2, 73.7, 74.9

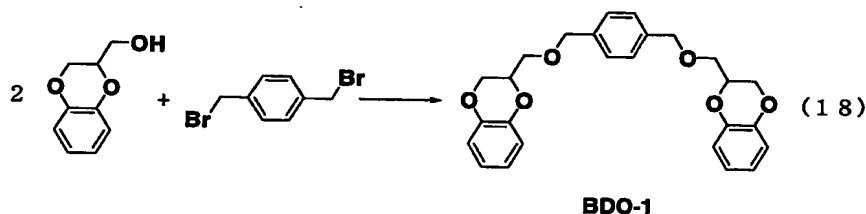
MS (ESI-): m/z 325 (M-H)⁻

20 得られた白色粉末のHMBDDS二ナトリウム塩616mg に対し、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C（Hタイプ、室町ケミカル（株）製）を用いてプロトン化し、HMBDDS 475mg を得た（無色油状物、イオン交換操作時の収率87%）。

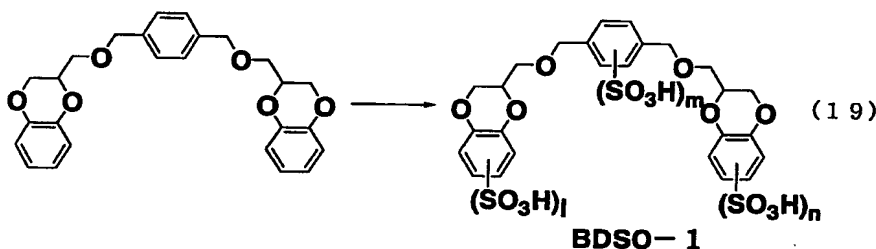
[実施例2]

25 以下の方法に従い、式（18）の1，4－ベンゾジオキサン化合物オリゴマー

1 (以下BDO-1と略す) を合成した後、式(19)の1,4-ベンゾジオキサン
 サルホン酸化合物オリゴマー1 (以下BDSO-1と略す) を合成した。



2-ヒドロキシメチル-1,4-ベンゾジオキサン 15.07 g に対し、窒
 素雰囲気下、脱水DMF 300 ml を加えて溶解させた後、60%水素化ナト
 リウム4.276 g を加え、窒素雰囲気下、室温で70分間、40℃で70分間
 攪拌した。室温まで放冷後、p-キシレンジブロミド9.974 g を加え、窒素
 雰囲気下、室温で18時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液70 ml を加
 えて反応を停止させた後、減圧下で濃縮乾固した。残渣に酢酸エチル600 ml
 を加えた後、純水150 ml で3回分液洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウム
 で乾燥後、減圧下、濃縮乾固し、残渣を酢酸エチル-ヘキサン(5:6) から再
 結晶して白色結晶のBDO-1を得た(収量8.62 g、収率52%)。



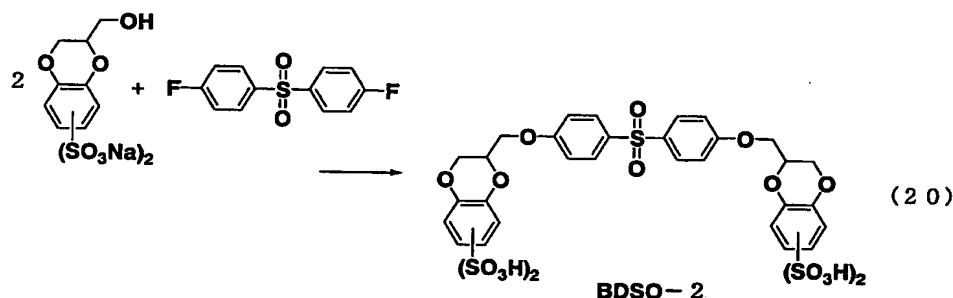
次に、冷却して0℃とした30%発煙硫酸106 g に対して8.62 g のBD
 O-1 を攪拌しながら40分間かけて加えた後、0℃で30分間、室温で4時間
 攪拌した。反応液をメタノール150 ml にゆっくり加えて攪拌した後、ジエチ
 ルエーテル750 ml、メタノール200 ml を加えて室温で2時間攪拌し、濾
 過した。濾物をメタノール80 ml に溶解し、ジエチルエーテル500 ml にゆ
 っくり加え、室温で1時間攪拌して再沈殿させ、濾過した。同様の再沈殿操作を
 もう一度繰り返し、得られた固体を減圧乾固した後、陽イオン交換樹脂ダウエッ
 クス650C (Hタイプ) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、褐

色粉末のBDSO-1が得られた(収量5.83g、収率35%)。

元素分析の結果、得られたBDSO-1の炭素、水素、硫黄元素比率は、それぞれ39.5%、4.4%、13%であり、スルホン酸基数(1+m+n)は2~4と考えられる。

5 [実施例3]

下記反応式(20)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー2(以下BDSO-2と略す)を合成した。



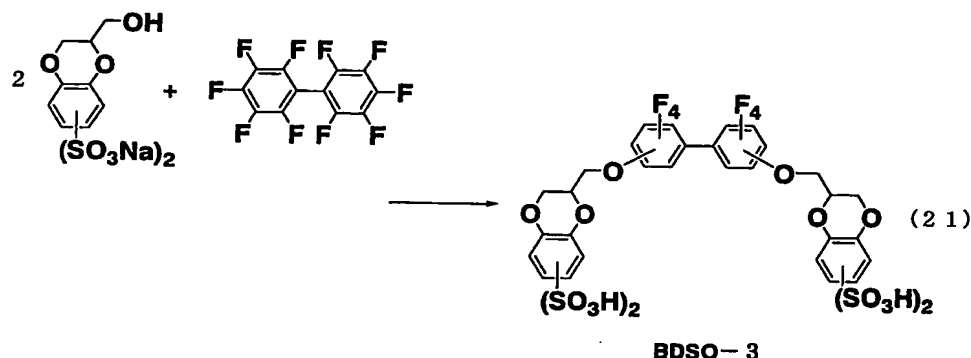
実施例1に記載の方法により合成したHMBDDS二ナトリウム塩2.003gに対し、窒素雰囲気下ビス(4-フルオロフェニル)スルホン688mg、60%水素化ナトリウム351mg、無水N,N-ジメチルイミダゾリジノン100mlを順次加え、反応系を窒素置換した後90℃で63時間攪拌した。室温まで放冷後、水を加えて反応を停止させ、減圧下、濃縮乾固した。残渣に純水50ml、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)約10gを順次加えた後濾過し、濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣にメタノール5mlを加え、析出した固体を濾過によって除去し、減圧下、濾液を濃縮後、メタノールを2.5ml加え、得られた溶液をジエチルエーテル100mlに攪拌しながら加えた。室温で6時間攪拌後、固体を残して上澄み液を除去し、残渣を陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、1.939gの褐色粉末を得た(収率83%)。

この褐色粉末をESI-MSにより分析した結果、BDSO-2由来と考えられるメインピーク(m/z 883)が検出された。

MS (ESI-): m/z 883 ($M+OH$)⁻

[実施例 4]

下記反応式 (21) に従い、1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー 3 (以下 BDSO-3 と略す) を合成した。



- 5 実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDDS ニナトリウム塩 1.999 g に対し、窒素雰囲気下、パーフルオロビフェニル 902 mg、60% 水素化ナトリウム 348 mg、無水 N,N-ジメチルイミダゾリジノン 100 ml を順次加え、反応系を窒素置換した後、90℃で 63 時間攪拌した。室温まで放冷後、水を加えて反応を停止させ、減圧下、濃縮乾固した。残渣に純水 50 ml、陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C (Hタイプ) 約 10 g を順次加えた後、濾過し、減圧下、濾液を濃縮乾固した。残渣にメタノール 5 ml を加え、析出した固体を濾過によって除去し、減圧下、濾液を濃縮後、メタノールを 2.5 ml 加え、得られた溶液をジエチルエーテル 100 ml に攪拌しながら加えた。室温で 6 時間攪拌後、固体を残して上澄み液を除去し、残渣を陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C (Hタイプ) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、1.815 g の黄色粉末を得た (収率 71%)。

この黄色粉末を ESI-MS 及び MALDI-TOF-MS により分析した結果、BDSO-3 由来と考えられるメインピークが検出された。

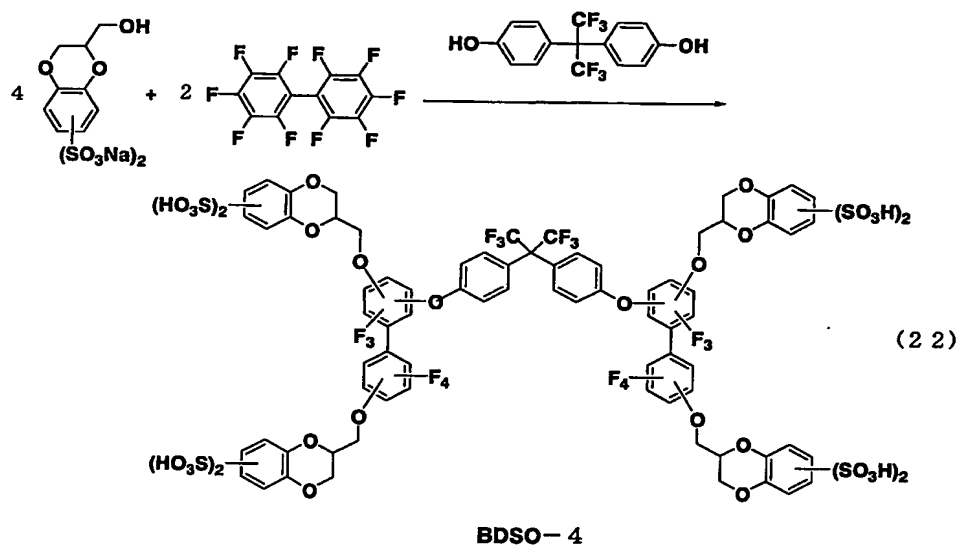
MS (ESI-): m/z 963 (M+OH)⁻

20 MS (ESI+): m/z 964 (M+NH₄)⁺

MS (MALDI-TOF-MS-): m/z 945 (M-H)⁻

[実施例 5]

下記反応式 (22) に従い、1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー 4 (以下 BDSO-4 と略す) を合成した。



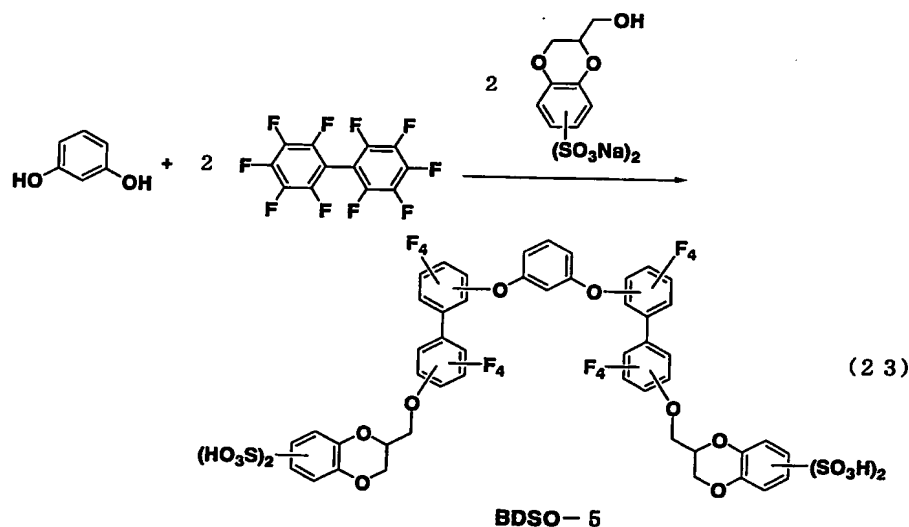
- 5 実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDDS ニナトリウム塩 0.993 g に対し、窒素雰囲気下パーフルオロビフェニル 450 mg、60%水素化ナトリウム 160 mg、無水 N, N-ジメチルイミダゾリジノン 50 ml を順次加え、反応系を窒素置換した後、80℃で40時間攪拌した。反応系を80℃に保ったまま60%水素化ナトリウム 56 mg 及び 2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 227 mg を系内に加え、さらに80℃で33時間攪拌した。室温まで放冷後、水 0.36 ml を加えて反応を停止させ、減圧下浴温 50~75℃で濃縮乾固した。残渣にメタノール 5 ml を加えて均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで
- 10 洗浄後、濾物にメタノール 25 ml を加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として50%メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス 650 C (Hタイプ) 容量約 40 ml によりイオン交換した。留出溶媒を留去して得られる粗 BDSO-4 に対し、イソプロパノール 3 ml を加え溶解させ、攪拌したジエチルエーテル 60
- 15

m l 中に滴下し、室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-4を含む黄色粉末511mgが得られた(収率35%)。得られた黄色粉末をMALDI-TOF-MSにより分析した結果、BDSO-4由来と考えられるピークが検出された。

5 MS (MALDI-TOF-MS-) :m/z 2187 (M-H)⁺

[実施例6]

下記反応式(23)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー5(以下BDSO-5と略す)を合成した。



10 パーフルオロビフェニル904mg、レソルシノール(関東化学社製)150mg及び60%水素化ナトリウム166mgに対し、窒素雰囲気下、無水DMI 50mlを加え、室温で20分攪拌した後、80℃で7時間攪拌した。反応系を80℃に保ったまま60%水素化ナトリウム163mg及び実施例1に記載の方法により合成したHMBDDS二ナトリウム塩1.003gを順次加え、80℃
15 で39時間攪拌した。室温まで放冷後、水0.36mlを加えて反応を停止させ、減圧下浴温50~75℃で濃縮乾固した。

残渣にメタノール5mlを加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル100ml中に滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール25ml

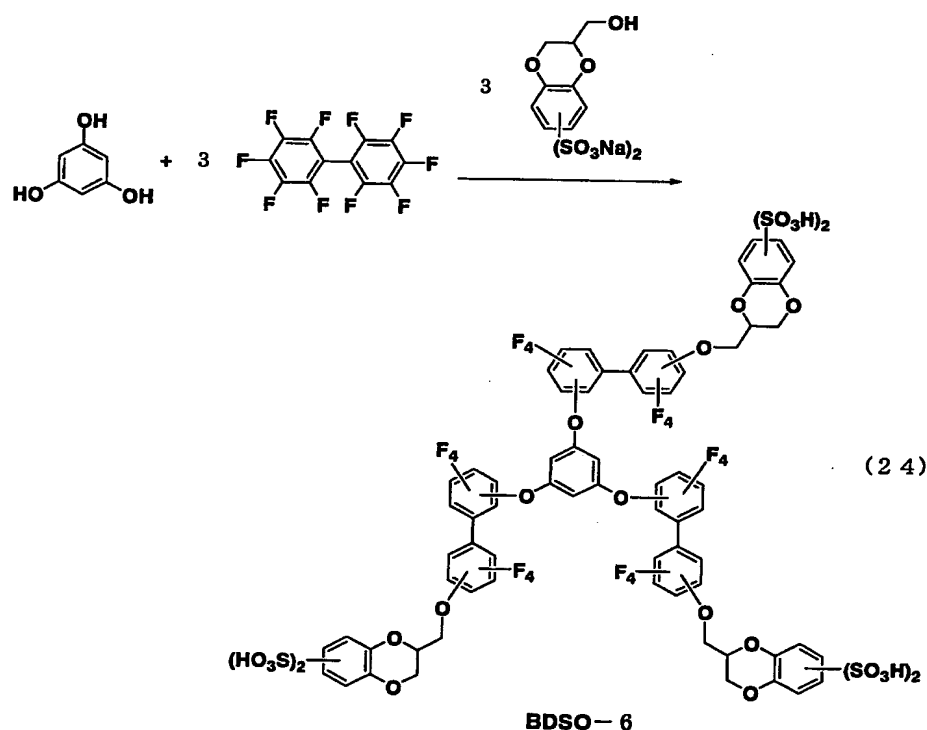
- を加え均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として50%メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス650C（Hタイプ）容量約40mlによりイオン交換した。留出溶媒を留去して得られた粗BDSO-5に対し、イソプロパノール2.5mlを加えて溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル50ml中に滴下し、室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-5を主成分とする淡黄色粉末1.023gを得た（収率56%）。

得られた淡黄色粉末をMALDI-TOF-MSにより分析した結果、BDSO-5由来と考えられるメインピークが検出された。

- 10 MS (MALDI-TOF-MS-): m/z 1349 (M-H)⁻

〔実施例7〕

下記反応式（24）に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー6（以下BDSO-6と略す）を合成した。





パーフルオロビフェニル 903 mg、フロログルシノール（関東化学社製） 16 mg 及び 60% 水素化ナトリウム 164 mg に対し、窒素雰囲気下、無水DMI 50 ml を加え、室温で 20 分、80℃ で 7 時間、100℃ で 3 時間、120℃ で 12 時間、140℃ で 5 時間それぞれ攪拌した。反応系を 80℃ まで冷却
5 した後、60% 水素化ナトリウム 166 mg 及び実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDDS ニナトリウム塩 1.029 g を順次加え、80℃ で 71 時間攪拌した。

室温まで放冷後、水 0.36 ml を加えて反応を停止させ、減圧下、浴温 50 ~ 75℃ で濃縮乾固した。残渣にメタノール 5 ml を加えて均一に懸濁させた後、
10 攪拌したジエチルエーテル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに 1 時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール 25 ml を加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として 10% メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C（H タイプ）容量約 40 ml により
15 リイオン交換した。

留出溶媒を留去して得られた粗 BDSO-6 に対し、イソプロパノール 2 ml を加えて溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル 50 ml 中に滴下し、室温で 1 時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-6 を含む黄褐色粉末 1.362 g を得た（収率 75%）。

20 得られた黄褐色粉末を MALDI-TOF-MS により分析した結果、BDSO-6 由来と考えられるピークが検出された。

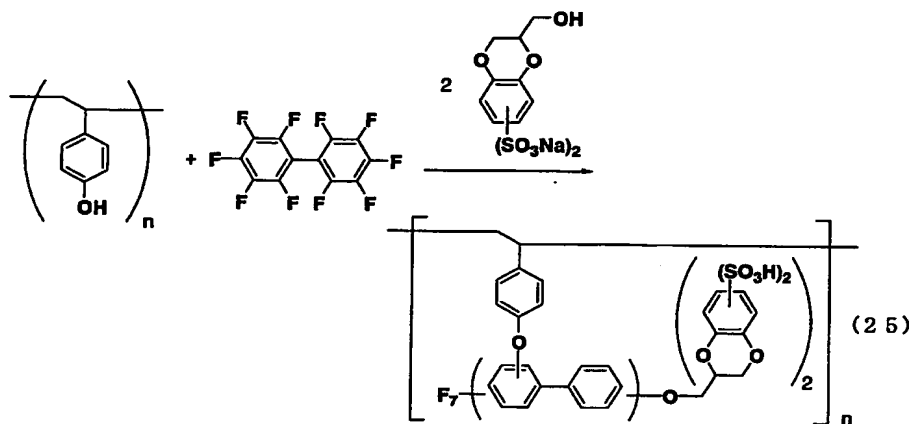
MS (MALDI-TOF-MS-): m/z 1987 (M-H)⁺

[実施例 8]

下記反応式（25）に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物ポリ
25 マー 1（以下 BDS P-1 と略す）を合成した。



33



BDSP-1

パーフルオロビフェニル 1.042 g 及び 60% 水素化ナトリウム 126 mg
 に対し、窒素雰囲気下、脱水 NMP 20 ml を加え、攪拌しながら 80℃ まで昇
 温した。得られた懸濁液に対し、ポリヒドロキシスチレン（数平均分子量 250
 5 0、以下 PHS と略す）254 mg に窒素雰囲気下で脱水 NMP 12.5 ml を
 加えて 80℃ まで昇温して得られた PHS-NMP 溶液を、窒素雰囲気下、13
 分間かけて滴下し、80℃ で 23 時間攪拌した。

室温まで放冷後、ヘキサン 10 ml で 4 回分液洗浄し、減圧下、浴温 50℃ で
 濃縮乾固した。残渣に対し、実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDD S
 10 ニナトリウム塩 1.547 g、60% 水素化ナトリウム 102 mg 及び脱水 DM
 I 70 ml を窒素雰囲気下に加え、室温で 10 分攪拌した後、80℃（浴温 8
 2℃）で 63 時間攪拌した。室温まで放冷後、水 0.37 ml を加えて反応を停
 止させ、減圧下浴温 50～75℃ で濃縮乾固した。

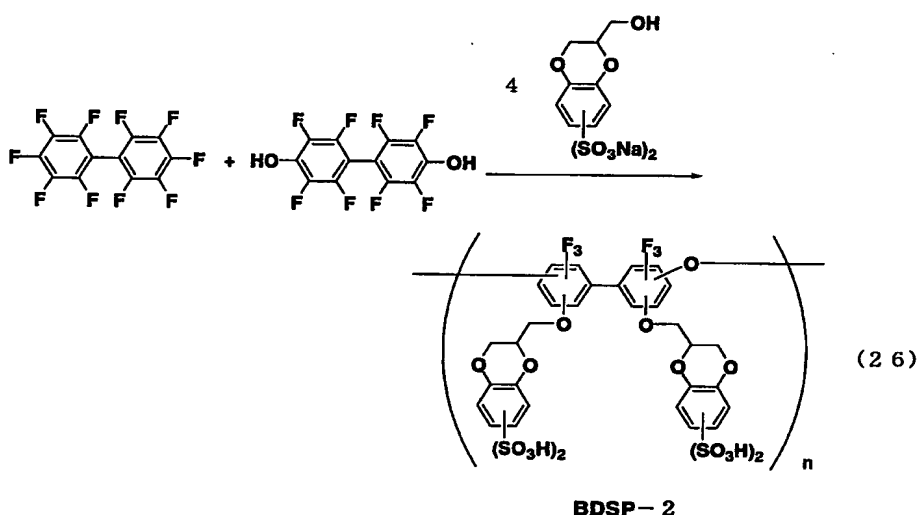
残渣にメタノール 5 ml を加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテ
 15 ル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに 1 時間攪拌した。析出した固体を吸引濾
 過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール 45 ml
 を加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留
 出溶媒として 50% メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹
 脂ダウエックス 650C（H タイプ）容量約 40 ml によりイオン交換した。

20 留出溶媒を留去して得られた粗 BDSP-1 に対し、イソプロパノール 2 ml

を加え溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル50ml中に滴下し、室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSP-1を成分として含有する橙褐色固体1.093gを得た(収率50%)。

[実施例9]

- 5 下記反応式(26)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物ポリマー2(以下BDSP-2と略す)を合成した。



- パーフルオロビフェニル452mg、オクタフルオロ-4,4'-ビフェノール(東京化成社製)446mg及び60%水素化ナトリウム84mgに対し、窒素雰囲気下、無水DMI50mlを加え、室温で5分、60℃で4時間、80℃で24時間それぞれ攪拌した。反応系を80℃に保ったまま実施例1に記載の方法により合成したHMBDDS二ナトリウム塩1.012g及び60%水素化ナトリウム163mgを順次加え、80℃で50時間攪拌した。

- 室温まで放冷後、水0.33mlを加えて反応を停止させ、減圧下、浴温50~70℃で濃縮乾固した。残渣にメタノール4mlを加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル100ml中に滴下し、室温でさらに30分攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール30mlを加え均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として17%メタノール水を用いて、使用直前に洗浄



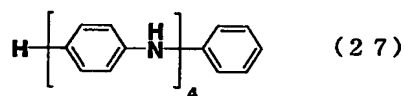
した陽イオン交換樹脂ダウエックス650C（Hタイプ）容量約40mlによりイオン交換した。

- 留出溶媒を留去して得られた粗BDSP-2に対し、イソプロパノール2.5mlを加え溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル50ml中に滴下し、
- 5 室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSP-2を成分として含有する淡黄色粉末864mgを得た（収率68%）。

〔合成例1〕

（フェニルテトラアニリンの合成）

- 実施例1～9で得られた1，4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電子受
- 10 容性物質として用い、式（27）



で表されるフェニルテトラアニリン（以下PTAと略す）を電荷輸送性物質として電荷輸送性ワニスを調製した。該ワニスの調製方法を実施例6～8に示すが、先にPTAの合成法を述べる。

- 15 プレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン（Bulletin of Chemical Society of Japan）、1994年、第67巻、p. 1749-1752に記載されている方法を基に、以下の方法に従いフェニルテトラアニリン（PTA）を得た。

- 即ち、p-フェニレンジアミン12.977gを、トルエン2リットルに溶解
- 20 し、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン245.05gを加え、70℃で30分間溶解した。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン53.346gを添加し、窒素雰囲気下、反応温度100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対して25質量部のジオキサン、0.2当量の
- 25 ヒドラジン-水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対して25質量部加えて溶液を懸濁し、加熱還流後、さらにジオキサンを10質量部加えて加熱還流して溶解し、得

られた溶液を熱時濾過した。

濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下、トルエン-ジオキサン
(1 : 1)、エーテルで順次洗浄した後濾取し、得られた結晶を減圧下、60℃
で10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して白色結晶39.6
5 0gを得た(収率75%)。

[実施例10]

実施例2で得られたBDSO-1 95mgと合成例1で得られたPTA 5
0mgとの混合物に対し、メタノール1.90ml、N,N-ジメチルアセトア
ミド(以下DMAcと略す)1.87mlを窒素雰囲気下、順次加えて溶解し、
10 さらに、窒素雰囲気下、シクロヘキサノール2.77mlを加えて室温で攪拌し、
褐色透明のワニスを得た。

[実施例11]

実施例3で得られたBDSO-2 196mgと合成例1で得られたPTA
100mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 7.38mlを加えて溶
15 解し、黄色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25℃まで冷却しても固
体析出が見られなかった。

[実施例12]

実施例4で得られたBDSO-3 214mgと合成例1で得られたPTA
100mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 7.38mlを加えて溶
20 解し、淡黄緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25℃まで冷却して
も固体析出が見られなかった。

[実施例13]

実施例4で得られたBDSO-3 107mgと合成例1で得られたPTA
100mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 7.38mlを加えて溶
25 解し、淡黄緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25℃まで冷却して
も固体析出が見られなかった。

[実施例14]

実施例4で得られたBDSO-3 50.1mgと合成例1で得られたPTA
23.7mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMAc 0.40mlを加え



て溶解した後、70℃に加熱し、さらにシクロヘキサノール1.19ml及びエチレングリコール0.11mlを順次加えて攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。

【実施例15】

- 5 実施例4に記載の方法によって得られたBDSO-3 214mgと、合成例1に記載の方法によって得られたPTA 100mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 3.40ml及びエチレングリコール0.97mlを順次加えて溶解した後、50℃に加熱したシクロヘキサノール10.21mlを滴下、攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは-25℃
10 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例16】

- 実施例4に記載の方法によって得られたBDSO-3 107mgと合成例1に記載の方法によって得られたPTA 100mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 3.40ml及びエチレングリコール0.97mlを順次加え溶
15 解した後、50℃に加熱したシクロヘキサノール10.21mlを滴下、攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは-25℃まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例17】

- 実施例5に記載の方法によって得られたBDSO-4 124mgと合成例1
20 に記載の方法によって得られたPTA 51mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 1.70ml及びエチレングリコール0.49mlを順次加えて溶解した後、50℃に加熱したシクロヘキサノール5.11mlを滴下、攪拌し、室温まで放冷して緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは-25℃まで冷却しても固体析出が見られなかった。

25 【実施例18】

実施例6に記載の方法によって得られたBDSO-5 152mgと合成例1に記載の方法によって得られたPTA 51mgとの混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 1.70ml及びエチレングリコール0.49mlを順次加えて溶解した後、50℃に加熱したシクロヘキサノール5.11mlを滴下、攪拌し、

室温まで放冷して緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは -25°C まで冷却しても固体析出が見られなかった。

〔実施例 19〕

実施例 7 に記載の方法によって得られた BDSO-6 150mg と合成例 1
5 に記載の方法によって得られた PTA 51mg との混合物に対し、窒素雰囲気
下 DMF 2.11ml 及びエチレングリコール 0.90ml を順次加え溶解さ
せた後、 50°C に加熱したシクロヘキサノール 4.21ml を滴下、攪拌し、室
温まで放冷して黄緑褐色透明のワニスを得た。得られたワニスは -25°C まで冷
却しても固体析出が見られなかった。

10 〔実施例 20〕

実施例 9 に記載の方法によって得られた BDSP-2 115mg と合成例 1
に記載の方法によって得られた PTA 51mg との混合物に対し、窒素雰囲気
下、DMF 1.70ml 及びエチレングリコール 0.49ml を順次加えて溶
解した後、 50°C に加熱したシクロヘキサノール 5.11ml を滴下、攪拌し、
15 室温まで放冷して淡緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは -25°C まで冷
却しても固体析出が見られなかった。

上記各実施例 11～20 で得られた各ワニスの粘度を、E 型粘度計 (ELD-
50、東京計器社製) により測定した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 21〕

20 上記各実施例 10～20 で得られた各ワニスを、直前まで 40 分間オゾン洗浄
を行った ITO 基板上にスピコートし、その後、焼成する事によって、電荷輸
送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は、いずれも非晶質固体であり、
室温、湿度 50% で 7 日間放置しても結晶化は生じなかった。焼成条件、膜厚、
イオン化ポテンシャル (以下 I_p と略す) 値を表 1 に併せて示す。

25 さらに、実施例 10 及び 14 のワニスをを用いて作製した各電荷輸送性薄膜を、
真空蒸着装置内に導入し、Al を 100nm 蒸着する事によって素子を作製し、
これらの素子の導電率を測定した。結果を併せて表 1 に示す。

表 1 に示されるように、実施例 10 及び 14 で得られたワニスから得られた薄
膜は、 180°C 、2 時間の焼成を行っても高い導電率を示した。



なお、膜厚、 I_p 値、導電率は、下記装置により測定した。

[1] 膜厚

表面形状測定装置（DEKTA K3ST、日本真空技術社製）により測定した。

[2] I_p 値

- 5 光電子分光装置（AC-2、理研計器（株）製）により測定した。

[3] 導電率

半導体パラメータアナライザ（4156C、アジレントテクノロジーズ（Agilent Technologies）製）を用いて電圧及び電流値を測定した。

[実施例22]

- 10 実施例21に記載の方法によって、ITO基板上に正孔輸送性薄膜を形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、 Alq_3 、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ 8×10^{-4} Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行った。蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4nm/sとし、LiFについては0.02~0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られたOLED素子の特性を表2に示す。
- 15

表2に示されるように、実施例10~13及び15~20で得られたワニスから作製された正孔輸送性薄膜を備えるOLED素子は、該正孔輸送性薄膜を含まないOLED素子と比較して駆動電圧が低下し、発光効率及び最高輝度は上昇した。該OLED素子の発光面の均一性は良好であり、ダークスポットは認められなかった。

20

なお、EL特性は、下記装置を用いて測定した。

[1] EL測定システム：発光量子効率測定装置（EL1003、プレサイスゲージ製）

- 25 [2] 電圧計（電圧発生源）：プログラマブル直流電圧／電流源（R6145、アドバンテスト製）

[3] 電流計：デジタルマルチメータ（R6581D、アドバンテスト製）

[4] 輝度計：LS-110（ミノルタ製）

〔比較例 1〕

I T O ガラス基板を 40 分間オゾン洗浄した後、真空蒸着装置内に導入し、実施例 2 1 に記載の方法と同条件で、 α -NPD、Alq₃、LiF、Al を順次蒸着した。得られた OLED 素子の特性を、上記と同様の手法で測定した。結果を表 2 に示す。

〔比較例 2〕

(+) - 10 - カンファスルホン酸 206 mg と、合成例 1 で得られた PTA 100 mg の混合物に対し、DMAc 1.87 ml を、窒素雰囲気下で加えて溶解し、さらにシクロヘキサノール 5.53 ml を加えて室温で攪拌し、緑色透明のワニスを得た。

得られたワニスを用い、実施例 2 1 に記載の方法によって電荷輸送性薄膜を得た。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。さらに、実施例 2 2 に記載の方法により OLED 素子を作製した。

上述の装置により測定したワニスの粘度、焼成条件、膜厚、 I_p 値を表 1 に、OLED 素子の特性を表 2 に示す。

〔表 1〕

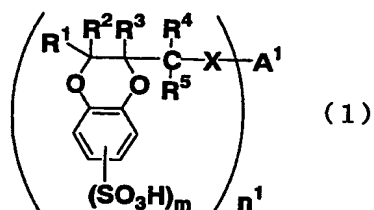
| ワニス種 | 固形分 [質量%] | 粘度 [mPa·s] | 焼成条件 | 膜厚 [nm] | 導電率 [S/cm] | I_p |
|--------|--------------|---------------|-------------|------------|----------------------|-------|
| 実施例 10 | 2.4 | - | 180°C, 2時間 | 14 | 1.9×10^{-7} | - |
| 実施例 11 | 4.1 | 1.1 | 180°C, 2時間 | 24 | - | 5.57 |
| 実施例 12 | 4.3 | 1.1 | 180°C, 2時間 | 24 | - | 5.78 |
| 実施例 13 | 2.9 | 1.0 | 140°C, 2時間 | 14 | - | 5.62 |
| 実施例 14 | 4.3 | 10.7 | 180°C, 2時間 | 86 | 4.6×10^{-7} | 5.79 |
| 実施例 15 | 2.2 | 9.0 | 220°C, 15分間 | 25 | - | 5.72 |
| 実施例 16 | 2.9 | 10.3 | 180°C, 15分間 | 39 | - | 5.62 |
| 比較例 2 | 4.2 | 11.5 | 140°C, 2時間 | 24 | - | 5.47 |
| 比較例 2 | 4.2 | 11.5 | 180°C, 2時間 | 12 | - | 5.49 |
| 実施例 17 | 2.4 | 9.0 | 220°C, 15分間 | 17 | - | 5.84 |
| 実施例 18 | 2.8 | 9.3 | 220°C, 15分間 | 26 | - | 5.72 |
| 実施例 19 | 2.8 | 9.3 | 220°C, 15分間 | 24 | - | 5.75 |
| 実施例 20 | 2.3 | 9.0 | 220°C, 15分間 | 17 | - | 5.76 |

[表 2]

| ワニス種 | 膜厚 [nm] | 電流密度 [mA/cm ²] | 電圧 [V] | 輝度 [cd/m ²] | 電流効率 [cd/A] | 発光開始 電圧 [V] | 最高輝度 [cd/m ²] |
|-------|------------|-------------------------------|-----------|----------------------------|----------------|-------------------|------------------------------|
| 実施例10 | 14 | 0.498 | 7.0 | 10.1 | 2.04 | 2.75 | 10410 |
| 実施例11 | 24 | 10.2 | 7.0 | 376 | 3.68 | 2.75 | 12460 |
| 実施例12 | 24 | 33.5 | 7.0 | 1194 | 3.56 | 2.75 | 19420 |
| 実施例13 | 14 | 23.1 | 7.0 | 856 | 3.71 | 2.75 | 26500 |
| 実施例15 | 25 | 44.1 | 7.0 | 2127 | 4.80 | 2.50 | 24770 |
| 実施例16 | 39 | 12.1 | 7.0 | 392 | 3.24 | 2.75 | 20600 |
| 実施例17 | 17 | 237 | 7.0 | 9001 | 3.84 | 2.50 | 18300 |
| 実施例18 | 26 | 190 | 7.0 | 9344 | 4.92 | 2.50 | 22490 |
| 実施例19 | 24 | 137 | 7.0 | 7082 | 5.18 | 2.50 | 26630 |
| 実施例20 | 17 | 233 | 7.0 | 10570 | 4.37 | 2.50 | 19210 |
| 比較例1 | - | 10 | 9.2 | 330 | 3.3 | 4.50 | 10640 |
| 比較例1 | - | 0.37 | 7.0 | 1.2 | 0.32 | 4.50 | 10640 |
| 比較例2 | 24 | 0.419 | 7.0 | 8.89 | 2.12 | 4.00 | 5540 |
| 比較例2 | 12 | 10 | 10.2 | 239 | 2.39 | 6.50 | 4410 |

請求の範囲

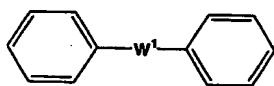
1. 式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(2)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(3)で表される繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサン化合物、又は式(4)で表される
- 5 繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物。



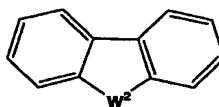
〔式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、

X は単結合、 O 、 S 又は NH を示し、

- 10 A^1 は水素原子、ハロゲン原子（但し、 X が単結合の場合）、 S （但し、 X が単結合の場合）、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式(5)もしくは式(6)



(5)

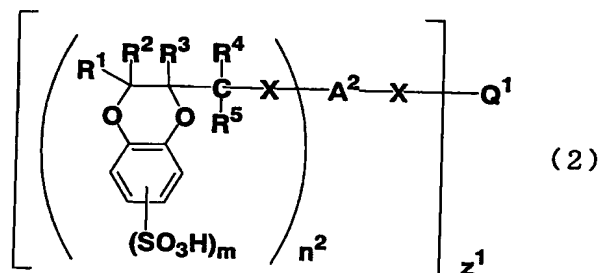


(6)

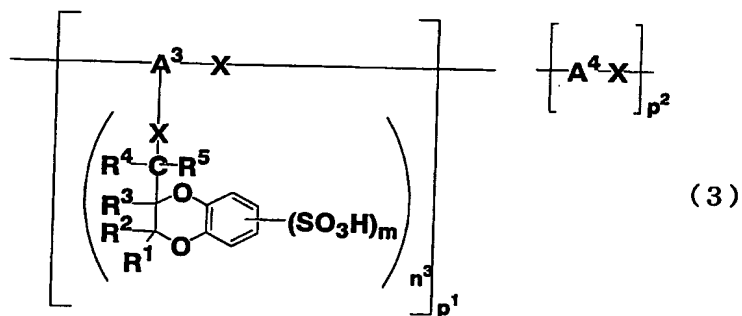
- 15 で示される基（式中 W^1 及び W^2 はそれぞれ独立して、 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、又は非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基を示す。）を示し、

n^1 は A^1 の価数と等しく、 $1 \leq n^1$ を満足する整数であり、 m は1, 4-ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq$

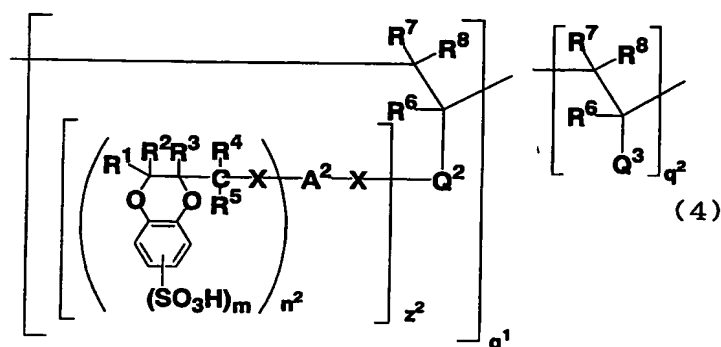
- 20 $m \leq 4$ である。]



- (式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 X 及び m は、上記と同じ意味を示す。 A^2 は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、
 5 Q^1 は水素原子、ハロゲン原子(但し、 X が単結合の場合)、 S (但し、 X が単結合の場合)、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非置換もしくは置換基が結合した N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 n^2 は(A^2 の価数-1)と等しく、 $1 \leq n^2$ を満足する整数であり、
 10 z^1 は Q^1 の価数と等しく、 $1 \leq z^1$ を満足する整数である。)

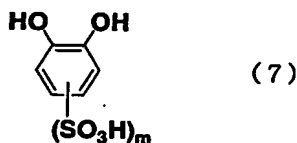


- (式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 X 及び m は、上記と同じ意味を示す。 A^3 は非置換もしくは置換の3価以上の炭化水素基、3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 A^4 は非置換
 15 もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 n^3 は(A^3 の価数-2)と等しく、 $1 \leq n^3$ を満足する整数であり、 p^1 は $1 \leq p^1$ を満足する整数であり、 p^2 は $0 \leq p^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ を満足する。)



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 A^2 、 X 、 m 及び n^2 は、上記と同じ意味を示す。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 Q^2 は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 Q^3 は非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 z^2 は(Q^2 の価数-1)と等しく、 $1 \leq z^2$ を満足する整数であり、 q^1 は $1 \leq q^1$ を満足する整数であり、 q^2 は $0 \leq q^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ を満足する。)

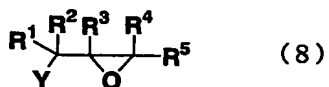
2. 請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物よりなる電子受容性物質。
3. 請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物、電荷輸送性物質及び溶剤を含有する電荷輸送性ワニス。
4. 請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電荷輸送性物質を含有する電荷輸送性薄膜。
5. 請求の範囲第4記載の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
6. 式(7)





(式中、 m はジヒドロキシベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。)

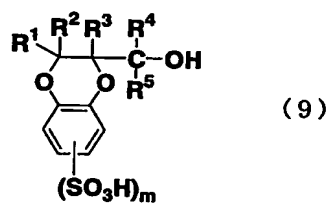
で表される(オージヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式(8)



5

(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 Y はハロゲン原子を示す。)

で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させることを特徴とする、式(9)



10 (式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び m は、上記と同じ意味を示す。)

で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D319/20, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D319/20, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 6-199825 A (Eli Lilly and Co.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claim 1 & US 5387681 A | 1-6 |
| A | FR 2747678 A1 (SYNTHELABO SOCIETE ANONYME), 24 October, 1997 (24.10.97), Page 9, compound X (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2001-106782 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Formula (1) (Family: none) | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2004 (08.09.04)Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A | JP 2003-338379 A (Toshiba Corp.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. No. [0025] (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009210

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D319/20, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D319/20, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 6-199825 A (イーライ・リリー・アンド・カンパニー) 1994. 07. 19, 請求項1 & US 5387681 A | 1-6 |
| A | FR 2747678 A1 (SYNTHELABO SOCIETE ANONYME) 1997. 10. 24, 第9頁化合物X (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP 2001-106782 A (ケミプロ化成株式会社) 2001. 04. 17, 式(1) (ファミリーなし) | 1-6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 09. 2004

国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田名部 拓也

4P

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| PA | JP 2003-338379 A (株式会社東芝) 2003. 1 1. 28, 【0025】 (ファミリーなし) | 1-6 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant. ✓

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.